

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-103594**

(43)Date of publication of application : **20.06.1983**

(51)Int.Cl.

C10M 1/26

C10M 1/38

C10M 3/20

C10M 3/32

(21)Application number : **58-201685**

(71)Applicant : **NIPPON MINING CO LTD**

(22)Date of filing : **16.12.1981**

(72)Inventor : **KUSAYANAGI SANPO
KIMURA TAKAHARU**

(54) SULFUR-CONTAINING LUBRICATING OIL EMPLOYED IN FREON GAS ATMOSPHERE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled lubricating oil which has improved wear resistance and exhibits excellent lubricating performance under severe conditions without using any special extreme-pressure additive, etc., by using a specified synthetic lubricating oil or a mixture thereof with a mineral oil as a base oil and incorporating an organosulfur compd.

CONSTITUTION: 0.04wt% (in terms of sulfur) organosulfur compd. such as dibenzothiophene, n-dodecylsulfide or phenylmethyl sulfide is incorporated in a base oil obtd. by blending at least one member (A) selected from poly- α -olefins, polyisobutylene, polyalkylene glycols, polyol esters and dibasic acid esters with a mineral oil (B) in a weight ratio of A:B of 100:0W20:80. A lubricating oil having improved wear resistance and exhibiting excellent lubricating performance under severe conditions without using special extreme-pressure additive, etc. can be obtd. which is used in a freon gas atmosphere.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—103594

⑬ Int. Cl.³

C 10 M 1/26
1/38
3/20
3/32

識別記号

庁内整理番号

2115—4H
2115—4H
7144—4H
7144—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ フロン雰囲気下で用いる硫黄含有潤滑油

⑯ 特 願 昭56—201685

⑰ 出 願 昭56(1981)12月16日

⑱ 発 明 者 草柳散歩

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社潤滑油製品研究
所内

⑲ 発 明 者 木村隆治

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社潤滑油製品研究
所内

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1
号

㉑ 代 理 人 弁理士 並川啓志

明 細 書

1 発明の名称

フロン雰囲気下で用いる硫黄含有潤滑油

2 特許請求の範囲

- (a) (a) ポリオレフィン、ポリイソブチレン、
ポリアルキレンタリコール、ポリオールエス
テル、二塩基酸エステル、の少なくとも1種と、
(b) 鉱油を重量割合で(a) : (b) の比が100 : 0
乃至20 : 80の範囲に混合した基油に有機
硫黄化合物を硫黄分として0.04重量パー
セント (wt%) 以上含有させたことを特徴とす
るフロン雰囲気下で用いる潤滑油。

- (a) 潤滑油の40℃における粘度 (V10) のセ
ンチストークス値と硫黄分 (S) の重量パー
セント値の関係が(i) 又は(ii)

- (i) V10 が20センチストークス以下の場合

$$S \geq -0.012 \times (V10) + 0.58$$

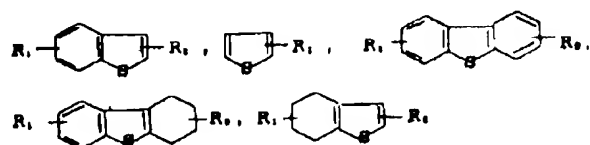
- (ii) V10 が20を超え500センチストーク
ス以下の場合

$$S \geq 0.04$$

のいずれかを満足する特許請求の範囲第1項
記載のフロン雰囲気下で用いる潤滑油。

- (a) 有機硫黄化合物が鉱油中に天然に存在する
ものである特許請求の範囲第1項又は第2項
記載の潤滑油。
(a) 有機硫黄化合物が一般式(i)、(ii)又は(iii)で表
わされる群から選択される1種又は1種以上
を添加して硫黄分を0.04 wt% 以上含有させ
た特許請求の範囲第1項又は第2項記載の潤
滑油。

一般式(i)

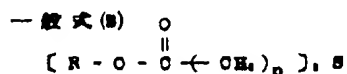


{ R₁, R₂は炭素数1~8のアルキル基又は水素であり。
R₁とR₂は同一又は異なる。 }

一般式(ii)



$\left\{ \begin{array}{l} R_1, R_2 \text{ は炭素数 } 1 \sim 12 \text{ のアルキル基, フェニル基,} \\ \text{ベンジル基, ナフタレン基又はこれらのアルキル置換} \\ \text{体残基であり, } R_1 \text{ と } R_2 \text{ は同一又は異なる。} \end{array} \right\}$



$\left\{ \begin{array}{l} \text{ここで } R \text{ は炭素数 } 4 \sim 8 \text{ のアルキル基もしくはフェ} \\ \text{ニル基である。} \end{array} \right\}$

(4) 發賣分を鉱油中に存在する天然の有機發賣化合物と特許請求の範囲第(4)項記載の一般式(I)又は(II)又は(III)で示される化合物の群から選択される1種又は1種以上の有機發賣化合物とを配合して調整した特許請求の範囲第1項又は第2項記載の潤滑油。

3 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性および耐摩耗性にすぐれ、かつ温度変化に対し粘度変化が少なく、しかもフロン溶解性にすぐれた性能を有するフロン雰囲気下で用いる發賣含有潤滑油に関するものである。

より詳しくは、合成潤滑油又は合成潤滑油と

たる潤滑箇所であり、これらの耐摩耗性が要求とされる。最近これら機器の小型化と高性能化にともない、フロン作動条件が熱的に苛酷になる傾向があり、潤滑油においても長期間熱的に安定であることが要求される。とくにオールシーズン使用されるヒートポンプ式空調機とか、カーエアコンの如く、始動直後から高速運転の範囲で、苛酷に用いられる機器用の潤滑油は、熱的な安定性と、温度変化に対する粘度変化の小さい潤滑油が要求される。機器の省エネルギー化のためには低粘度潤滑油も重要であるが、一方では耐摩耗性の低下が避けられず、対策が要請されてきた。

フロンはメタン系又はエタン系炭化水素の弗素及び塩素置換体であり、一般式 $C_kH_lCl_mF_n$ (k は $1 \sim 2$ の整数、 $2k+2=l+m+n$ を満足し、 l, m, n は整数) で表わされる化合物であるのは公知である。しかも、フロンは潤滑油と金属との共存下で高温条件において分解し金属腐食及び潤滑油の劣化によるスラッジ生成、粘度

鉱油との混合物を基油とし、これにある種の有機發賣化合物を發賣分として0.4重量パーセント(wt%)以上含有させたフロン雰囲気下で用いる潤滑油である。

フロン雰囲気下で用いられる潤滑油の代表例はフロンを熱媒体とする冷凍あるいは暖房用圧縮機油(以下冷凍機油という)がある。具体的には、小型のものでは家庭用冷蔵庫、空調機、カーエアコン用が、さらには工業用冷蔵庫、ビル空調用エアコンデিশンナーが挙げられ、又フロンを作動媒体として用いる地熱又は海水温度差発電におけるフロン膨張タービン設備用の潤滑油が挙げられる。

これらの設備に用いられる潤滑油は絶えず空気がとは遮断された状態で密閉系でフロンと接触しつつ、潤滑作用を発揮しなければならない。往復動式において、シリンダ、ピストン、軸受密閉装置が、回転式(ロータリー式)ではシリンダ、ロータ、軸受が、ターボ式では主軸受、推力軸受、軸封装置、歯車、増速装置が主

上昇をひき起すことも公知のとおりである。

耐熱性の向上のために鉱油にジエステル系合成油を60~80%混合することが特開昭52-54707号公報に、またポリブテンの使用が特開昭51-71464号公報に開示されている。添加剤により耐摩耗性を向上させる技術として、重リン酸エステルを0.01~1.0%添加すること(特開昭53-88007号公報)、トリオレイルフオスフエートを0.01~5wt%添加すること(特開昭52-123405号公報)、トリクレジルフオスフエート、トリフェニルフオスフアイトを0.1~2.0wt%添加すること(特開昭53-27372号公報)が開示されている。しかし上記リン系化合物は、極く微量水分の存在で加水分解を生ずる欠点を有する。また一般的に極圧剤の種類は定期刊行物「潤滑」第20巻、第4号、104頁~105頁(1975)に記載されている。しかしこれらはギヤ油、タービン油、作動油等空気の存在下での極圧作用を配慮しているものであり、フロン雰囲気下における極圧、

耐摩耗性については全く記載がなく、また本発明で用いられる有機硫黄化合物が極圧性向上作用をすることも記載がない。

本発明者は、前記問題点を解決する潤滑油の開発を目指し、研究をつづけたところ、有機硫黄化合物をある量以上潤滑油基油に添加することにより潤滑条件下でフロンとの接触作用において耐摩耗性を向上させることを発見し本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、(a)ポリα-オレフィン、ポリイソブチレン、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、二塩基酸エステルの少なくとも1種と(b)鉱油を重量割合で(a):(b)の比が100:0乃至20:80の範囲に混合した基油に、有機硫黄化合物を硫黄分として0.4wt%以上含有させたことを特徴とするフロン雰囲気下で用いる潤滑油に関するものである。該潤滑油は熱的安定性がすぐれ、温度に対する粘度変化性が少なく、しかも耐摩耗性が優れた潤滑油である。

に応じて、40℃粘度が15~35 cst程度のものである。(たとえばGulf社Synfluid[®])。

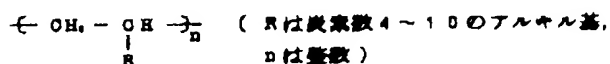
ポリイソブチレンは、ブタン、ブチレンから低溫触媒反応で得られる重合体であり、重合度に応じて粘度の異なるものが市販されている。(たとえば日本油脂ポリビス[®])。ポリアルキレングリコールは基本構造として $R_1-O-(AO)_n-R_2$ 、又は $R_1-O-(AO)_n-OH$ 、 $HO-(AO)_n-OR_2$ (前記両式において R_1, R_2 は炭素数1~24のアルキル基、 n は1~100、 m は1~50の整数、 AO はオキシアルキレンを示し、 Δ は $-O_2C_2-$ で表わされる炭素数2~26個のアルキレン基)を有する重合体である。

ポリオールエステルは、ネオペンタリポリエーテル(ネオペンタリグリコール、トリメタロールプロパン、ペンタエリスリトール)と炭素数5~20の脂肪族ないしは二塩基酸とのエステルであり、二塩基酸エステルとは



以下に本発明の内容を詳述する。

本発明で用いる基油は合成系潤滑油であり、具体的にはポリα-オレフィン、ポリイソブチレン、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、二塩基酸エステルである。これらの1種又は1種以上が基油として単独又は混合して用いられる。上記合成系潤滑油が鉱油と混合して用いられてもよい。両者の好ましい混合範囲は重量比で100:0~20:80の割合である。この割合は、耐熱性の向上のほか、凝結点、粘度指数及びフロクタ点の観点から用途に応じて定められる。フロン溶解性向上のためにアルキルベンゼンが適量混合されてよい。合成潤滑油は鉱油に比べ高価である一方、前記特性を有しているため経済性と性能との関係で鉱油との混合比上限が定められる。前記ポリα-オレフィンは、基本構造として



を有する高度に分岐した重合体であり、重合度

(R_1, R_2 は炭素数1~20個のアルキル基、 n は2~6の整数)で表わされるエステルである。これらの合成系潤滑油はフロンと相溶的でありかつ、フロンを溶解した状態でも、高い粘度指数を有するため低温から高温まで広い温度範囲にわたって使用される際、粘度変化が少ない。

前記合成系潤滑油に、鉱油を混合する際に用いられる鉱油は、通常の潤滑油精製手段によつて精製されたものでよい。本発明の潤滑油においては、とくに極度の試験を行つておく必要はない。何故なら鉱油中に含有される有機硫黄化合物がフロン雰囲気下で耐摩耗性を発揮する利点があるからである。本発明の潤滑油の粘度は5~500 cst(40℃)を有する。

本発明の潤滑油においては、上記潤滑油基油に有機硫黄化合物を硫黄分として0.4wt%以上になるように添加される。鉱油を基油として併用する場合は、鉱油中に含有される天然の有機硫黄化合物も包含され、合計量が0.4wt%以上である。潤滑油の粘度(40℃)が28セ

ンテスト・クス (cSt) を超えると 0.04 wt% 以上含有させることにより好ましい^{耐摩耗性}耐摩耗性が得られ、更に増量添加しても耐摩耗性の大幅な向上は得られない。したがって、上記粘度範囲においては 0.04 wt% 以上約 0.5 wt% 以下が好ましい範囲である。40℃において 28 cSt 以下の粘度の範囲においては、

$$\eta \geq -0.012 \times (Vis) + 0.38$$

の式を満足する硫黄分とした方が安定な耐摩耗性を示す。上記式において η は硫黄分の wt% 値、Vis は 40℃における粘度をセンチスト・クス (cSt) で表わした値である。上記式は粘度と硫黄分との異なる試料を用いて、耐摩耗性を調査した結果に基づいて定められたものである。上記式を満さない低い硫黄分では、潤滑面にかじり現象がみられたりする。第 1 図は、上記硫黄分と粘度の関係を設定した換算を示したものである。

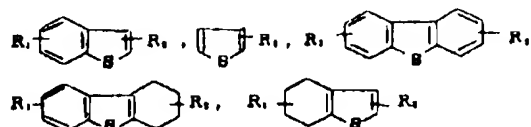
硫黄分の含有量を調整するには、以下に示す一般式 (i)、(ii) 又は (iii) で表わされる群から選ばれ

一般式 (i) で表わされる化合物はチオフェン型硫黄化合物と總称され、鉱油、石炭中に天然に含有されるものであり、合成によつても得られる。また一般式 (ii) で表わされる化合物はスルフィド又はチオエーテル型硫黄化合物と總称され、鉱油中に天然に存在したり、あるいは合成によつて得られる。上記一般式 (i)、(ii) もしくは (iii) で表わされる群から選択される少なくとも 1 種の硫黄化合物が基油に添加される訳であるが、鉱油と合成系潤滑油の混合基油を用いる場合、鉱油中の有機硫黄化合物の含有量が高い場合には鉱油を混合するだけで硫黄分を 0.04 wt% 以上にすることもでき、万一該範囲を満さない場合は一般式 (i) 又は (ii) の化合物を添加すればよい。もともと鉱油中に存在する硫黄化合物と添加される硫黄化合物の区別は必要ない。

粘度 28 ~ 35 センチスト・クス (40℃) の範囲の基油および粘度 16 ~ 21 センチスト・クスの範囲の基油を合成系潤滑油単独又は鉱油との混合により作成し、これに有機硫黄化合

る有機硫黄化合物の 1 種以上を基油に添加・溶解させるか、硫黄分を含有する鉱油を合成系潤滑油に混合するか、又は両者の併用によつて行える。

一般式 (i)



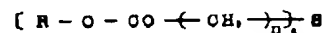
$\left\{ \begin{array}{l} R_1, R_2 \text{ は炭素数 } 1 \sim 8 \text{ のアルキル基又は水素であり、} \\ R_1, R_2 \text{ は同一又は異なる。} \end{array} \right\}$

一般式 (ii)



$\left\{ \begin{array}{l} R_1, R_2 \text{ は炭素数 } 1 \sim 12 \text{ のアルキル基、フェニル基、} \\ \text{ベンジル基、ナフタレン基又はこれらのアルキル置換} \\ \text{体残基であり、} R_1 \text{ と } R_2 \text{ は同一又は異なる。} \end{array} \right\}$

一般式 (iii)



$\left\{ \begin{array}{l} \text{ここで } R \text{ は炭素数 } 4 \sim 8 \text{ のアルキル基もしくはフェニル} \\ \text{基である。} \end{array} \right\}$

物を添加し、硫黄分を変化させた試料をつくり、耐摩耗性をフロン雰囲気下で調べた結果を図 2 に示す。耐摩耗性向上に硫黄分の存在が効果的であることが分る。合成系潤滑油を用いた本発明の潤滑油は使用時の温度変化に対し、粘度変化が小さいことは表 1 から分る。

表 1

基油	粘度 cSt			粘度指数
	40℃	100℃	150℃	
合成系 (ポリ-α-オレフィン)	5069	5833	2665	136
、 (ポリ-アルキレングリコール)	5439	1089	4873	196
鉱油系	5179	522	230	104
アルキルベンゼン	5217	4565	1950	45

図上の如く、本発明の潤滑油は特殊な極圧剤等を使用することなく、耐摩耗性を向上させたものであり、苛酷条件下で好ましい潤滑性能を発揮するものである。以下に本発明の構成及び効果を実施例にもとづき詳述する。

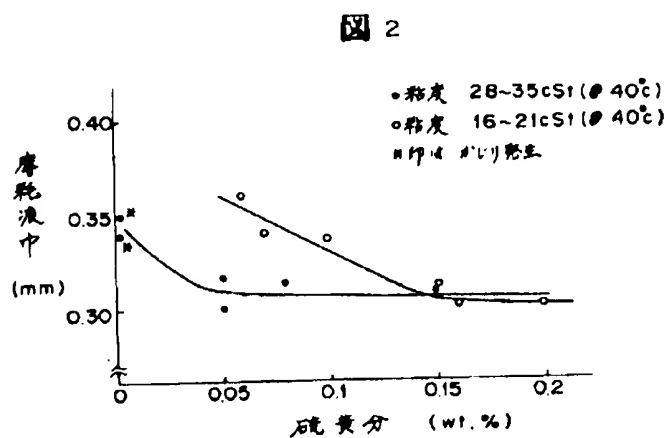
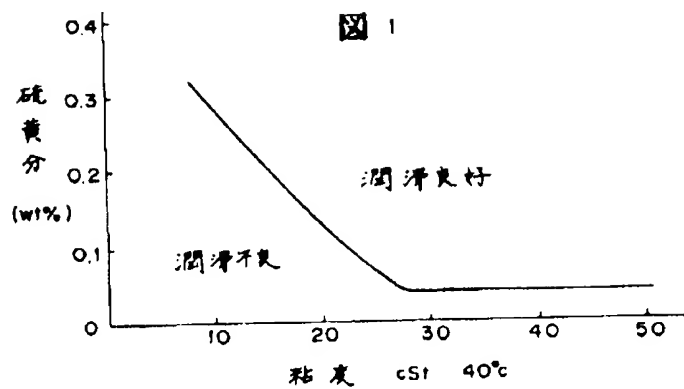
実施例 1

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の潤滑油中の硫黄分を定める模範を示した図である。

図2は硫黄分と摩耗痕巾との関係を、粘度が異なる2種類について示したものである。

特許出願人 日本鉱業株式会社
代理人 弁理士(7569) 並川 啓 彦



手續補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 201685 号（特開昭
58-103594 号 昭和 58 年 6 月 20 日
発行 公開特許公報 58-1036 号掲載）につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があ
ったので上記のとおり掲載する。 3（3）

143 40 5 8 4 ¹² 11 15 11

特許片長官 志 杉 和 夫 殿

1. 事件の発示

昭和56年特別展 201685 号

2. 発 明 の 名 称 フロン雰囲気下で用いる硫黄含有潤滑油

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

自 西 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

名 称 日本製菓株式会社

代表者 笠 原 孝 雄

4. 代理人

〒105 電話 582-2111

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

日本郵政株式會社內

氏 名 井 理 士 (7569) 並 川 啓 志

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄
明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の欄を別紙のとおり補正する。

(2) 発明の詳細な説明の欄を以下のとおり補正する。

(1) 明細書第 12 頁下から 6 行目～下から 5 行目に記載の「又はこれらのアルキル置換体残基であり、 R_1 と R_2 は同一又は異なる。」を「又はこれらのアルキル置換体残基もしくはアルキル及びヒドロキシ置換体残基であり、 R_1 と R_2 は同一又は異なる。」

ウ 明細書第 13 頁上から 6 ～ 7 行目の「合成によつて得られる。」につづけて以下の文段を挿入する。

「アルギル及びヒドロキシ置換体残基を有するスルフィド型硫黄化合物としては、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)サルファイド、ビス(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)サルファイド、4,4'-チオビ

ス - 3 - メチル - ヒ - プチルフェノール,
4, 4' - ジオビス - 2, 6 - ジ - ヒ - プチ
ルフェノールが例示される。」

(3) 明細書第 18 頁表 6 中の最下行の次に以下の実施例を追加挿入する。

実験No	精油及び 混合比 (wt%)	有機銀化合物 及び添加量 (g wt%)	純度分 (wt%)	粘度 cSt (40℃)	耐摩耗性 摩耗係数 (mm)	鏡面状態
51	PIB (100)	4, 4'-チオビス-3- ノリル-6-セブチル アミノール (0.05)	0.05	1500	0.51	A

④ 明細荷第 8 頁第 6 行目の「1 種以上」とあるを、「2 種以上」に補正する。

西 明細書第 12 頁第 1 行目の「1 種以上」
とあるを、「1 種又は 2 種以上」に補正す
る。

以上

(別紙)

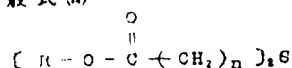
特許請求の範囲

- (1) (a) ポリ α -オレフィン、ポリイソブチレン、ポリアルケレングリコール、ポリオールエステル、二塩基酸エステルの1種又は2種以上と、
(b) 鉱油を重量割合で(a):(b)の比が100:0乃至20:80の範囲に混合した基油に有機硫黄化合物を低炭分として0.04重量パーセント(wt%)以上含有させたことを特徴とするフロン雰囲気下で用いる潤滑油。
- (2) 潤滑油の40℃における粘度(Vie)のセンチストークス値と低炭分(S)の重量パーセント値の関係が(i)又は(ii)
- (i) Vieが28センチストークス以下の場合

$$S \geq -0.012 \times (Vie) + 0.38$$
- (ii) Vieが28を超え500センチストークス以下の場合

$$S \geq 0.04$$
- のいずれかを満足する特許請求の範囲第1項記載のフロン雰囲気下で用いる潤滑油。

一般式(III)



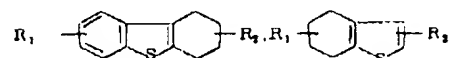
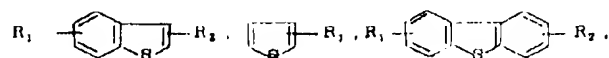
{ ここでRは炭素数4~8個のアルキル基もしくはフェニル基である。 }

- (5) 低炭分を鉱油中に存在する天然の有機硫黄化合物と特許請求の範囲第(4)項記載の一般式(i)、(ii)又は(iii)で示される化合物の群から選択される1種又は2種以上の有機硫黄化合物とを配合して調整した特許請求の範囲第1項又は第2項記載の潤滑油。

- (3) 有機硫黄化合物が鉱油中に天然に存在するものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の潤滑油。

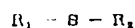
- (4) 有機硫黄化合物が一般式(i)、(ii)又は(iii)で表わされる群から選択される1種又は2種以上を添加して低炭分を0.04 wt%以上含有させた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の潤滑油。

一般式(i)



{ R₁, R₂ は炭素数1~8のアルキル基又は水素であり、
 R₁とR₂は同一又は異なる。 }

一般式(ii)



{ R₁, R₂ は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ナフタレン基又はこれらのアルキル置換体残基、もしくはアルキル及びヒドロキシ置換体残基であり、
 R₁とR₂は同一又は異なる。 }